

24.11.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 4 月 2 8 日
Date of Application:

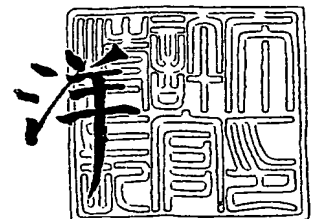
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 3 3 1 5 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 3 3 1 5 5]

出 願 人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 K1040207
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B09C
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号株式会社荏原製作所内
 【氏名】 足立 昌則
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢 4 丁目 2 番 1 号株式会社荏原総合研究所内
 【氏名】 下村 達夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000000239
 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所
【代理人】
 【識別番号】 100102967
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大畑 進
 【電話番号】 03-5830-2951
【選任した代理人】
 【識別番号】 100104547
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 栗林 三男
 【電話番号】 03-5830-1267
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 103585
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

重金属類を含む固体状被汚染物を浄化する方法であって、
前記固体状被汚染物を含むスラリーを容器中に収容し、
前記スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持するとともに容器中に配置したカソードの電位を調整することにより前記スラリーを還元的雰囲気下に置き、
前記重金属イオンを前記スラリー中に溶出させる工程と、該溶出した重金属イオンを前記スラリーから析出させて分離する工程とを並行して行う固体状被汚染物の浄化方法において、
前記カソードを前記容器中に複数配置することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法

【請求項 2】

前記複数のカソードのうち、少なくとも 1 つは重金属イオンを溶出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも 1 つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることを特徴とする請求項 1 に記載の固体状被汚染物の浄化方法。

【請求項 3】

前記析出用カソードは前記溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置することを特徴とする請求項 2 に記載の固体状被汚染物の浄化方法。

【請求項 4】

前記析出用カソードと前記溶出用カソードは互いに異なる物性を有することを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の固体状被汚染物の浄化方法。

【請求項 5】

前記析出用カソードと前記溶出用カソードとを異なった電極電位に制御することを特徴とする請求項 2 ないし請求項 4 のいずれかに記載の固体状被汚染物の浄化方法。

【請求項 6】

重金属類を含む固体状被汚染物を浄化する装置であって、
前記固体状被汚染物を含むスラリーを収容する容器と、
前記スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持する手段と、
前記容器中に配置したカソードの電位を調整することにより前記スラリーを還元的雰囲気下に置く手段とを備え、
前記重金属イオンを前記スラリー中に溶出させる工程と、該溶出した重金属イオンを前記スラリーから析出させて分離する工程とを並行して行う固体状被汚染物の浄化装置において、
前記カソードは複数が前記容器中に配置されていることを特徴とする固体状被汚染物の浄化装置。

【請求項 7】

前記複数のカソードのうち、少なくとも 1 つは重金属イオンを溶出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも 1 つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることを特徴とする請求項 6 に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

【請求項 8】

前記析出用カソードは前記溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置されていることを特徴とする請求項 7 に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

【請求項 9】

前記析出用カソードと前記溶出用カソードは互いに異なる物性を有することを特徴とする請求項 7 又は請求項 8 に記載の固体状被汚染物の浄化装置。

【請求項 10】

前記析出用カソードと前記溶出用カソードとを異なった電極電位に制御することを特徴とする請求項 7 ないし請求項 9 のいずれかに記載の固体状被汚染物の浄化装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体状被汚染物の浄化方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、重金属類による環境汚染物の浄化技術に関し、特に鉛 (Pb)、カドミウム (Cd) などの重金属類を、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰などの固体状被汚染物から分離除去する浄化方法及び装置に関する。

【背景技術】

【0002】

重金属類で汚染された土壌や汚泥、堆積物、廃棄物等を電気化学的に浄化し修復する方法としては、汚染土壌を酸性化して固液分離した後に濾液から重金属イオンを分離して除去する方法がある (例えば、特許文献1)。また、焼却灰から重金属類を除去する方法としては、焼却灰の pH を調整してスラリーとした後に、電極及び攪拌装置をスラリー内に導入し、電極間に直流電流を流して重金属類を電極に電着させる方法 (例えば、特許文献2) や、焼却灰を酸性にした後に固液分離し、濾液から電極を使って重金属類を析出させる方法 (例えば、特許文献3) がある。しかしながら、これらの方法では、重金属類を溶出させる際に溶解度積の制限を受けるため、液相の体積を大きくとらなければならず、容積が増加するので装置の小型化が難しいという問題があった。

【0003】

そこで、本発明者らは、重金属類で汚染された固体状被汚染物全般を対象とする技術として、隔膜で区画した反応槽内にアノードとカソードを分離して配置し、カソード区域に重金属類をも含む固体状被汚染物を収容し、これに酸性物質またはアルカリ性物質を加えることによって pH を 3 以下又は 12 以上の強酸あるいは強アルカリに調整する方法を開発した。この方法では、カソード (還元極) において、固体状被汚染物に含まれる重金属類を還元して溶出させる反応と、カソードへ重金属類を析出させる反応が並行して行われる。カソードの還元電位によって固体状被汚染物を還元的雰囲気 に維持して重金属類の溶出を促進させるので、強酸性、又は強アルカリ性条件下においても溶出しないような重金属類の難溶性の画分まで溶出させることができ、重金属類を効果的に固体状被汚染物及び間隙水から分離することができる。

【0004】

ところで、上記の技術では、反応を効率的に進めるために固体状被汚染物をスラリー状として電解反応槽内で電極と十分に接触させる必要があり、そのために固体ないしスラリー状の被処理物を攪拌する。そのため、カソードは絶えずスラリーの流れによって生じる剪断力にさらされ、カソードに析出した重金属類が剥離する現象、及び摩擦によるカソード自体の消耗が確認されている。また、カソードに所定量の重金属類が析出した時にカソードを交換するために電流を止めるが、その際にカソード電極に析出した重金属類が再溶解する問題や、アノード側へ重金属類イオンが移動して反応の再開が遅れるなどの問題が生じた。

【0005】

【特許文献1】特開平11-253924号公報

【特許文献2】特開2002-126692号公報

【特許文献3】特開2002-173790号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上述の背景に鑑み、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、水溶液中で強酸性、又は強アルカリ性条件下においても溶出しないような重金属類の難溶性の画分までを確実に除去することができる固体状被汚染物の浄化方法及び装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

請求項1に記載の発明は、重金属類を含む固体状被汚染物を浄化する方法であって、前記固体状被汚染物を含むスラリーを容器中に収容し、前記スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持するとともに容器中に配置したカソードの電位を調整することにより前記スラリーを還元的雰囲気下に置き、前記重金属イオンを前記スラリー中に溶出させる工程と、該溶出した重金属イオンを前記スラリーから析出させて分離する工程とを並行して行う固体状被汚染物の浄化方法において、前記カソードを複数前記容器中に配置することを特徴とする固体状被汚染物の浄化方法である。

【0008】

請求項1に記載の発明によれば、固体状被汚染物を含むスラリーを容器中に収容し、スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持するとともに、容器中に配置したカソードの電位を調整することによりスラリーを還元的雰囲気下に置き、それにより重金属類をスラリー中に溶出させる。そして、溶出した重金属イオンを、容器内においてさらにスラリーから析出させて分離する工程を前記溶出工程と並行して行う。ここにおいて、カソードが複数容器中に配置されているので、異なる役割分担をさせたり、一方の作用が不調であったり交換や保守を行う場合でも装置の稼動を継続することができる。

【0009】

請求項2に記載の発明は、複数のカソードのうち、少なくとも1つは重金属イオンを溶出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも1つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることを特徴とする請求項1に記載の固体状被汚染物の浄化方法である。溶出と析出を別個のカソードで行うことで、それぞれの反応に応じた条件設定を行うことができる。

【0010】

請求項3に記載の発明は、析出用カソードは溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置することを特徴とする請求項2に記載の固体状被汚染物の浄化方法である。これにより、析出用カソード周辺におけるプロトン濃度が、溶出用カソード周辺より高くなるため、プロトン濃度に比例する電流密度も大きくなる。電極への金属の析出は電流密度が大きいほど析出速度が速くなる為、より析出用カソードに重金属類が析出しやすくなる。

【0011】

請求項4に記載の発明は、析出用カソードと溶出用カソードは互いに異なる物性を有する構成であることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の固体状被汚染物の浄化方法である。析出用及び溶出用として求められる異なる物性をそれぞれのカソードが備えることによって、より良い作用効果が得られる。

【0012】

請求項5に記載の発明は、析出用カソードと溶出用カソードとを異なった電極電位に制御することを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の固体状被汚染物の浄化方法である。これにより、それぞれの電極において溶出と析出が、それぞれに適した電位で行われる。

【0013】

請求項6に記載の発明は、重金属類を含む固体状被汚染物を浄化する装置であって、固体状被汚染物を含むスラリーを収容する容器と、スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持する手段と、容器中に配置したカソードの電位を調整することによりスラリーを還元的雰囲気下に置く手段とを備え、重金属イオンをスラリー中に溶出させる工程と、該溶出した重金属イオンをスラリーから析出させて分離する工程とを並行して行う固体状被汚染物の浄化装置において、カソードは複数が容器中に配置されていることを特徴とする固体状被汚染物の浄化装置である。カソードが複数容器中に配置されているので、状況に応じて異なる役割分担をさせたり、一方の作用が不調であったり交換や保守を行う場合でも装置の稼動を継続することができる。

【0014】

請求項7に記載の発明は、複数のカソードのうち、少なくとも1つは重金属イオンを溶

出させる作用を主とする溶出用カソードであり、他のカソードの少なくとも1つは重金属イオンを析出させる作用を主とする析出用カソードであることを特徴とする請求項6に記載の固体状被汚染物の浄化装置である。溶出と析出を別個のカソードで行うことで、それぞれの反応に応じた条件設定を行うことができる。

【0015】

請求項8に記載の発明は、析出用カソードは溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置されていることを特徴とする請求項7に記載の固体状被汚染物の浄化装置である。アノードより低い電位範囲で、より高い電位において溶出が行われ、次により低い電位において溶出した重金属類の析出が行われる。

【0016】

請求項9に記載の発明は、析出用カソードと溶出用カソードは互いに異なる物性を有することを特徴とする請求項7又は請求項8のいずれかに記載の固体状被汚染物の浄化装置である。析出用及び溶出用として求められる異なる物性をそれぞれのカソードが備えることによって、より良い作用効果が得られる。

【0017】

請求項10に記載の発明は、析出用カソードと溶出用カソードとを異なった電極電位に制御することを特徴とする請求項7又は請求項8のいずれかに記載の固体状被汚染物の浄化装置である。これにより、それぞれの電極において溶出と析出が、それぞれに適した電位で行われる。

【0018】

本発明により浄化することができる固体状被汚染物としては、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰、ヘドロなどの重金属類を含む固体状被汚染物を好ましく挙げることができる。また、本発明により分離除去される重金属類としては、鉛 (Pb)、カドミウム (Cd)、などを好ましく挙げることができる。

【0019】

本発明において用いる還元的雰囲気は、カソード電位の調整により形成される。溶出用カソード電位及び析出用カソードの調整は、水素標準電極に対して-0.16V以下、より好ましくは-0.25V以下の電位となるように行うことが好ましい。溶出用カソード及び析出用カソード電位の調整による還元的雰囲気の提供は、アノード、参照電極、溶出用カソード及び析出用カソードの組み合わせにおいて、アノードと析出用カソード間距離の制御、析出用カソードと溶出用カソード間距離の制御、及び、装置内の流れによって調整することができる。

【0020】

本発明において用いることができる溶出用カソードとしては、導電性があり、固体状被汚染物を含むスラリーとの摩擦による損耗が小さいことが望ましい。その表面処理としては表面に重金属類が析出しにくく、仮に重金属類が析出したとしても容易に除去できるように、できる限り滑らかな平面及び曲面に仕上げるのが望ましい。また、その形状としては例えば、長方形の板型、円盤型、皿型、碗型、球型などスラリーにより擦り減りにくい形状が好ましい。材料としては例えば、カーボン、鉄、チタン、銅、及びそれらの表面処理をしたものを挙げることができる。

【0021】

析出用カソード材料としては導電性があり、重金属類よりも標準電極電位が高く重金属類が析出しやすい材料、さらには、析出した重金属類がよく電着するものが望ましい。例えば銅、白金、銀、金、などの貴金属及びこれらの金属による被覆物をあげることができる。上記に述べたような貴金属を使用する人が多いと思われるので、形状は比表面積を最大にするようなものであることが望ましい。また、重金属類を回収する際に電極に高い電位を与えて電極表面に析出した重金属類を再溶解させる際に、取り除きやすいような構造であることが望ましい。また、析出用カソード表面は析出した重金属類が還元反応槽内で再剥離しないよう、凹凸がある、網目状などの立体構造であることが好ましい。

【0022】

本発明において用いるアノードは、導電性があり、強酸性（好ましくはpH3以下）もしくは強アルカリ性（好ましくはpH12以上）の水溶液中での耐性があり、陽極腐食に対する耐性があることが好ましく、例えば、ファーンズブラック、グラファイト、カーボン、チタンに防食を施したものなどを挙げることができる。

【0023】

本発明において用いる強酸性雰囲気気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。このような強酸性雰囲気気とすることで、土壤中に存在する硫化鉄などの影響を排除することができる。本発明における強酸性雰囲気気は、固体状被汚染物に、酸を添加することにより形成することができる。添加することができる酸としては、塩酸、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸、テレフタル酸など）を好ましく挙げることができる。

【0024】

本発明において用いる強アルカリ性雰囲気気は、固体状被汚染物の間隙水のpHが12以上であることが好ましく、13以上であることがより好ましい。本発明における強アルカリ性雰囲気気は、固体状被汚染物に、アルカリを添加することにより形成することができる。添加することができるアルカリとしては、水酸化物塩、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを好ましく挙げることができる。

【0025】

一般に、重金属類は、強アルカリ性雰囲気気下よりも強酸性雰囲気気下で、より溶出しやすい。しかし、浄化すべき固体状被汚染物の性質によっては、強酸性雰囲気気よりも強アルカリ性雰囲気気の方が、好ましい場合もある。例えば固体状被汚染物が鉄を多量に含む土壤である場合には、強酸性雰囲気気下では鉄が溶出し電極を被覆するような現象や、閉塞などの問題を生じる可能性があるので、強アルカリ性雰囲気気とすることが好ましい。さらに、固体状被汚染物の状態によっては、酸もしくはアルカリの添加を要しない場合もある。固体状被汚染物が焼却灰である場合には、焼却灰が強アルカリ性であるから、アルカリを添加するまでもなく、強アルカリ性雰囲気気を形成できる。

【0026】

本発明においては、さらに、浄化すべき土壤などの現場の条件に応じて、固体状被汚染物に、重金属類の溶出及び水溶液中での安定化に寄与する界面活性剤、錯イオン形成剤及びキレート剤、固体状被汚染物のpH変動を抑制する緩衝剤、還元的雰囲気気を維持する電子供与体及び還元剤、及びこれらの組み合わせから選択される物質を添加してもよい。これらの添加剤としては、例えば、界面活性剤としてSDS（ドデシル硫酸ナトリウム）、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、及びアニオン界面活性剤、錯イオン形成剤としてクエン酸、シュウ酸、及び乳酸、キレート剤としてEDTA（エチレンジアミン四酢酸）及びNTA（ニトリロ三酢酸）、緩衝剤としてリン酸緩衝液、トリス緩衝液及び塩酸-塩化カリウム緩衝液、電子供与体として水素、糖、有機酸（塩）、アルコール、各種有機排水、アスコルビン酸、DDT（ジチオスレイトール）、クエン酸チタニウム、鉄粉及びグラニューク鉄などを好ましく挙げることができる。錯イオン形成剤やキレート剤を添加した場合は、それによって重金属類の析出用カソードへの電解析出電位が低下する可能性があるため、予備試験を行って適当な電位を設定すべきである。

【0027】

また、本発明によれば、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段と、還元的雰囲気気を提供する還元的雰囲気気提供手段と、を具備するスラリー形成槽を具備する固体状被汚染物の浄化装置が提供される。

【0028】

本装置において用いることができる還元的雰囲気気提供手段は、スラリー形成槽内に配置されたアノード、溶出用カソード及び析出用カソードからなり、析出用カソードを溶出用カソードよりもアノードに近い位置に配置することが好ましい。スラリー形成槽内を還元的雰囲気気にするように外気を遮断するよう構成されているものも好ましい。固体状被汚染

物をスラリー形成槽内に供給し、溶出用カソードの還元電位によって還元雰囲気を維持する。この時、アノード側で発生する酸化的雰囲気によってカソード側還元雰囲気が損なわれることがないように、例えば、距離を離す、カソード側からアノード側へ水流が存在するようにする、多孔壁又は隔膜を設ける、といった工夫があることが望ましい。

【0029】

また、析出用カソード電位を水素標準電極に対して -0.16V 以下、好ましくは -0.25V 以下に調整することで、鉛（標準電極電位 -0.126V ）、カドミウム（標準電極電位 -0.40V ）を析出用カソード表面に析出させることができる。一方、溶出用カソードはできるだけ重金属類の析出を避けるために析出用カソードと比べて同じか高い電位に制御することが望ましい。

【0030】

溶出用カソードが析出用カソードと同じ電位で操作される場合には、異なる導電性材料を使用するか、析出しにくい形状を採用することで重金属類の析出から電極を保護することが望ましい。例えば炭素電極は金属と結合しないので、仮に低い電位を与えて炭素電極表面に重金属類が析出しても攪拌や流れがあれば析出した重金属類の固体は電極から遠ざかり、還元雰囲気により再溶解し、ついには析出用カソードに析出する。また、両カソードともに素材によってはカソードが溶解して逆方向の電流を生じる可能性もあるので注意を要する。従って定電位電源装置を用いて両カソードともに電位を -0.16V 以下に制御することが望ましい。

【0031】

また、電極間の電流値とその正負を測定することにより、カソード側で還元反応が生じていることを確認することもできる。この場合、処理が一定の条件で行われていて電流値と電解反応の関係が把握されていれば、必ずしも定電位電源を用いなくとも良い。

【0032】

なお、鉛やカドミウムなどの重金属類処理においては、定電位電源を用いて適正な電位にカソード電位が制御されていれば、重金属類の析出が終了すると電流値が低下するので、電流値を観察することにより重金属類の析出反応が完了したことを知ることができ、かつ不必要な電解反応を生じて電気を浪費することが無いので、より好ましい結果を得ることができる。例えば、カソード電位を -0.16V 以下、 -0.43V 以上の範囲に制御すれば、鉛、カドミウムの電解析出反応を生じる一方、スラリー中に含まれる鉄の析出や、水の電気分解による水素発生は抑制されるので、重金属類の電解析出反応をある程度特異的に生じさせることができる。

【0033】

以上のように、固体状被汚染物に含まれる重金属類を溶出させ、回収除去するが、既存の技術と異なりカソードを溶出用と析出用とに目的別に配することを特徴とする。スラリー形成槽内においてはいくら均一に攪拌しても、実際にはアノードからの距離が大きくなるに従いプロトン濃度が小さくなる濃度勾配が生じる。プロトン濃度が大きければ電流密度も大になり、カソードに重金属類が析出しやすい。そこでアノードから近い位置、すなわち析出が起り易い位置で重金属類を析出用カソードに析出させ、その位置より相対的にアノードから遠い位置、すなわち相対的に析出しにくい位置で重金属類を固体状被汚染物の難溶解性画分から溶出用カソードを用いて溶出させる。

【0034】

また、析出用カソードと溶出用カソードでは目的の違いに応じた材料を使うことで、より除去効果の向上を図ることができる。析出用カソードにはできるだけ貴な金属を用いたほうが好ましく、具体的には析出用として金、白金、銅、パラジウム、及びこれらの金属で被覆した導電性材料があげられる。一方、溶出用カソード材料としては析出用ほど貴な金属を用いる必要がなく、耐摩擦性、耐酸性、耐アルカリ性があることが求められ、具体的には、カーボンや、表面処理を施した金属などを挙げることができる。

【発明の効果】

【0035】

請求項 1 ないし請求項 10 に記載の固体状被汚染物の浄化方法及び装置によれば、土壌、汚泥、堆積物、廃棄物、焼却灰等の固体状被汚染物から、水溶液中で強酸性、又は強アルカリ性条件下においても溶出しないような重金属類の難溶性の画分までを確実に除去することができる。また、固体状被汚染物中の重金属類含有濃度そのものを低下させることができるので、処理時点のみならず将来にわたって重金属類の溶出による二次汚染によるリスクを排除することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

図 1 は、電解溶出と電解析出反応を利用して鉛、カドミウムなどを除去回収する本発明の好ましい実施形態を示す概略説明図である。図 1 に示す浄化装置 10 は、重金属類を含む固体状被汚染物を供給する固体状被汚染物供給手段 12 と、酸又はアルカリを供給する酸又はアルカリ供給手段 14 と、還元的雰囲気を提供する還元的雰囲気提供手段 16 と、を具備する浄化反応槽 18 を具備する。浄化反応槽 18 は、この例では上流側のスラリー形成部 18a と下流側の分離部 18b から構成され、この例ではスラリー形成部 18a は横断面が円形の槽であり、分離部 18b はこれより幅狭の長方形の槽である。還元的雰囲気提供手段 16 は、分離部 18b 内に配置された第 1 のアノード 20a と第 2 のアノード 20b、スラリー形成部 18a に配置された溶出用カソード制御用参照電極 22 及び一對の溶出用カソード 24a、24b、及び第 1 のアノード 20a と溶出用カソード 24a、24b の間に配置された析出用カソード制御用参照電極 26 及び析出用カソード 28 からなる。溶出用カソード 24a、24b と第 2 のアノード 20b の間に溶出用電位を加える第 1 の電源装置 36 と、析出用カソード 28 と第 1 のアノード 20a の間に析出用電位を加える第 2 の電源装置 38 が設けられている。

【0037】

参照電極 22 及び 26 はそれぞれ制御する電極付近に配置されている。スラリー形成部 18a には、内部のスラリーを均一にするための装置として例えば攪拌器 30 等を備えることが望ましい。さらに、水を供給するための水供給手段 32 及び固液分離後の処理水を再利用するための循環液供給手段 34 を設けてもよい。浄化反応槽 18 には、スラリーの pH を測定するための pH 計用電極 40 を挿入する。浄化反応槽 18 において形成されたスラリーを固液分離するための固液分離機 42 及びスラリー搬送用のスラリーポンプ 44 が配備されていてもよい。アノード側で発生する酸化的雰囲気によってカソード側還元雰囲気が損なわれることがないように、例えば、距離を離す、カソード側からアノード側へ水流が存在するようにする、又は多孔壁又は隔膜 46 を設けてもよい。また、この例では、分離部 18b からスラリー形成部 18a に液を戻す循環ポンプ 37 が設けられている。

【0038】

この浄化装置 10 を用いて、重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化する方法を説明する。まず、固体状被汚染物供給手段 12 を介して、土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物などの重金属類で汚染されている固体状被汚染物を浄化反応槽 18 に供給する。このとき、固体状被汚染物が非飽和状態、すなわち固体状被汚染物の空隙が水で飽和していない場合には、水供給手段 32 又は循環液供給手段 34 を介して適量の水を供給して、飽和状態とする。

【0039】

浄化反応槽 18 のスラリー形成部 18a 内で、供給された固体状被汚染物、及び場合によっては水及び／又は循環液を攪拌して、スラリー状にする。pH 計用電極 40 を用いてスラリーの pH を測定しながら、酸又はアルカリ供給手段 14 を介して酸もしくはアルカリを添加し、スラリーの pH を 3 以下又は 12 以上となるように調整する。スラリーの酸化還元電位を測定しながら、溶出用カソード 24a、24b 及び析出用カソード 28 の酸化還元電位が水素標準電極に対して -0.16V 以下となるように調整する。

【0040】

この状態で、スラリー中では、固体状被汚染物から重金属類が溶出し、次いで析出用カソード 28 表面に電解析出するようになる。この時、低い電位であるほど電解析出反応速

度は上昇するが、電位が低すぎると（例えば鉛の場合 -0.6V 程度以下であると）電解析出時に重金属類が緻密な被膜を形成せず、いったん形成した被膜が剥離しやすくなるので、汚染物や装置の条件に応じて適当な電位を選定すべきである。

【0041】

次に、スラリーポンプ44を用いて、スラリーを固液分離機42に圧送し、水溶液と、浄化脱水固体（土壌、汚泥、ヘドロ、焼却灰、堆積物由来の固体脱水物など）とに分離させる。分離された固体分は、重金属類で汚染されていない土壌、汚泥、ヘドロ又は焼却灰などとして、処理することができる。分離された水溶液は、循環液として再利用されるか、余剰液として排水される。

【0042】

また、析出用カソード28表面に電解析出した重金属類は、通常は電極を交換することにより系外に取り出される。また、析出用カソード28の再生方法として、一時的に析出用カソード電位を例えば、 -0.1V 程度に上昇させることにより、析出用カソード28表面から溶離して重金属類濃縮液として回収される。これを、重金属類汚染物として廃棄するか、又は重金属類原料として再利用することができる。この時、析出用カソード28に過剰に高い電位を印加すると（例えば銅電極の場合 0.0V 程度）析出用カソード28の材料そのものが溶解するので、析出用カソード素材の溶解しない範囲で析出用カソード28の再生のための電位を設定するか、あるいは高い電位を与える時間を短時間になるように制御することが望ましい。なお、析出用カソード28を一對設けておき、一方を交互に取り出すようにすれば、装置稼動を継続的に行うことができる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）鉛汚染土壌の電解析出除去試験

2400mlアクリル製の浄化反応槽18をカソード側1400ml、アノード側1000mlになるように陽イオン交換膜（DuPont社製NAFION）46で中央を仕切る。スラリー形成部18aにおいて膜に最も近い位置に、析出用カソード28として銅電極を、膜から最も遠い位置に、溶出用カソード24a、24bとして銅電極をそれぞれ設置した。分離部18bには膜から2cmの位置にアノード20a、20bとしてカーボン電極（東海カーボン社製）を2本設置した。両カソードは並列に配線されており、ポテンショスタット（定電位電源装置）36を介してアノードと接続した。

【0044】

スラリー形成部18aには難水溶性の鉛汚染土壌（鉛含有濃度 5000mg/kg 乾土）100gと、水道水1300mlと、1:1塩酸80mlと、を添加し、PTFE（テトラフルオロエチレン重合体）製攪拌羽根で500rpmの速度で攪拌することにより均一に近い状態に保たれている。分離部18bについては水道水800mlに1:1硫酸5mlを添加し、被験系とした。参照電極22をカソード区域に挿入し、カソードの電位が水素標準電極に対して -0.25V となるようにポテンショスタット36を調節した。カソードの電位が -0.25V に達してから20分間運転後、浄化反応槽18内のスラリーをGF/B濾紙を用いて吸引濾過し、固液分離を行った。反応時間中、カソード区域内のスラリーのpHは1.0以下に維持した。吸引濾過後、濾液中の鉛濃度と濾過後の土壌中の鉛含有濃度をそれぞれ原子吸光法で測定した。溶出用カソード24a、24bを取り除いた以外は同様の条件で行った対照系についても、同様に吸引濾過、固液分離後、濃液中及び濾過後の土壌中の鉛濃度を測定した。結果を表1に示す。

【0045】

【表 1】

鉛汚染土壌の電解析出除去試験結果

実験系	液相溶出濃度 (液相への重量分配比%)	土壌中残留濃度 (土壌への重量分配比%)	(電極への重量 分配比%) *
被験系	0.05mg/L (0.01%)	77mg/kg (1.54%)	(98.4%)
対照系	0.08mg/L (0.02%)	166mg/kg (3.32%)	(96.6%)

*電極への鉛重量分配比は、添加した土壌中の鉛重量からの差し引き計算で求めた。

【0046】

表 1 より、カソードを溶出用、析出用として複数使用することで、固体状被汚染物に含まれる重金属類に対し、従来の技術より優れた除去効果が得られたことが理解される。

【図面の簡単な説明】

【0047】

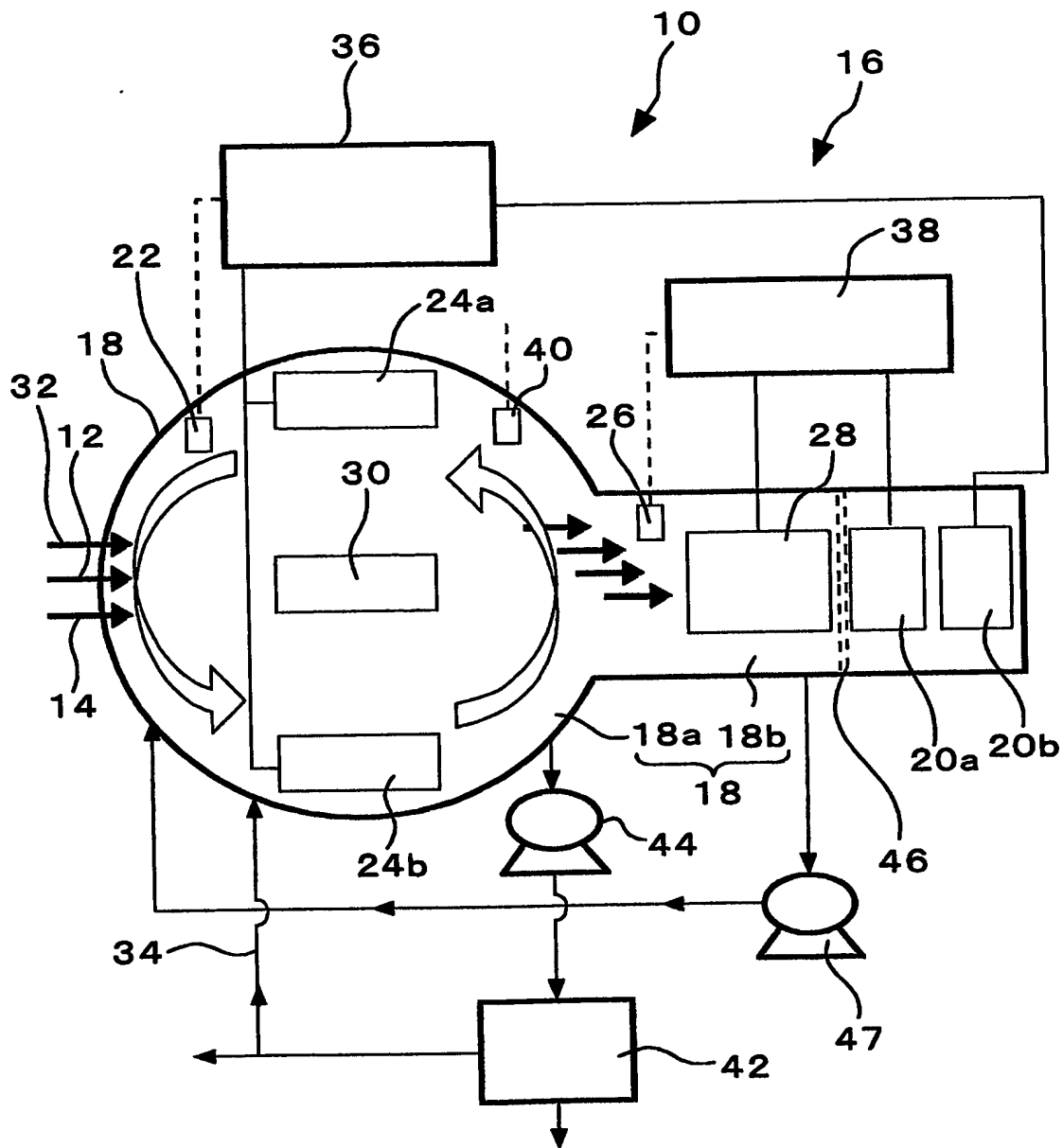
【図 1】 図 1 は、本発明の好ましい一実施形態の固体状被汚染物の浄化装置を示す概略説明図である。

【符号の説明】

【0048】

- 10 浄化装置
- 12 固体状被汚染物供給手段
- 14 アルカリ供給手段
- 16 還元的雰囲気提供手段
- 18 浄化反応槽 (容器)
- 18a スラリー形成部
- 18b 分離部
- 20a アノード
- 20b アノード
- 22 溶出用カソード制御用参照電極
- 24a, 24b 溶出用カソード
- 26 析出用カソード制御用参照電極
- 28 析出用カソード
- 30 攪拌器
- 32 水供給手段
- 34 循環液供給手段
- 36 第 1 電源装置
- 38 第 2 電源装置
- 40 pH 計用電極
- 42 固液分離機
- 44 スラリーポンプ
- 46 隔膜
- 47 循環ポンプ

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【課題】 固体状被汚染物から、水溶液中で強酸性、又は強アルカリ性条件下においても溶出しないような重金属類の難溶性の画分までを確実に除去する。

【解決手段】 重金属類を含む固体状被汚染物を浄化する方法を提供する。固体状被汚染物を含むスラリーを容器 18 中に収容し、スラリーを強酸性または強アルカリ性に維持する。容器中に配置したカソード 24 a, 24 b, 28 の電位を調整することによりスラリーを還元的雰囲気下に置き、重金属イオンをスラリー中に溶出させる工程と、溶出した重金属イオンをさらにスラリーから析出させて分離する工程とを並行して行う。ここにおいて、カソード 24 a, 24 b, 28 を複数、容器 18 中に配置する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-133155
受付番号	50400733898
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成16年 4月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 4月28日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 1 3 3 1 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名

株式会社荏原製作所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/015032

International filing date: 12 October 2004 (12.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-133155
Filing date: 28 April 2004 (28.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse